

## Patent Abstracts of Japan

AY

PUBLICATION NUMBER : 11014524  
PUBLICATION DATE : 22-01-99

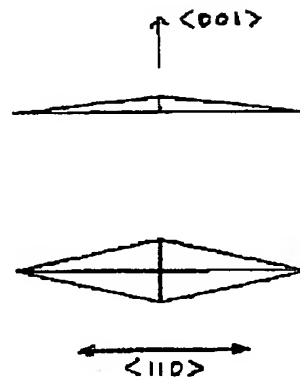
APPLICATION DATE : 25-06-97  
APPLICATION NUMBER : 09168916

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

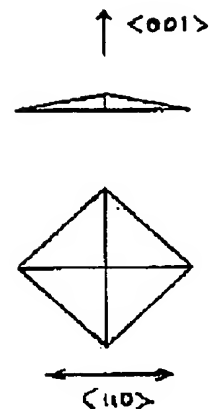
INVENTOR : SUMIYA HITOSHI;

INT.CL. : G01N 3/42 C30B 29/04

TITLE : DIAMOND INDENTER



(a)



(b)

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diamond indenter which is made of diamond synthesized by a temperature difference method under high pressure and has high hardness, long life, and small variance in quality.

SOLUTION: The diamond indenter is made of the synthetic diamond monocrystal which is synthesized by the temperature difference method under high pressure and  $\leq 3$  ppm in impurity amount. For example, the diamond indenter is a Knoop indenter; and the pressing-in direction of the indenter is parallel to the  $\langle 001 \rangle$  direction of the synthetic diamond crystal and the direction of the long ridge of the indenter tip is parallel to the  $\langle 110 \rangle$  direction of the synthetic diamond crystal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

AY

10/572,708

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-14524

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

G 0 1 N 3/42

C 0 1 N 3/42

D

C 3 0 B 29/04

C 3 0 B 29/04

V

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-168916

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月25日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

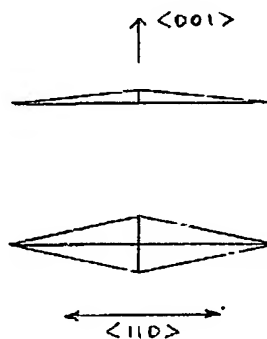
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド圧子

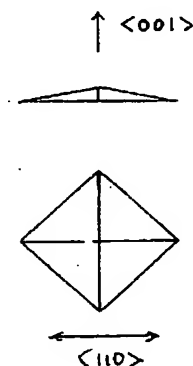
(57) 【要約】

【課題】 高圧下の温度差法により合成されるダイヤモンドからなる、高硬度で寿命が長く品質のバラツキの小さいダイヤモンド圧子を提供すること。

【解決手段】 高圧下の温度差法により合成された不純物量3ppm以下の合成ダイヤモンド単結晶から作製されたことを特徴とするダイヤモンド圧子であって、例えば前記ダイヤモンド圧子がヌープ圧子であり、その圧子の押し込み方向が前記合成ダイヤモンド結晶の $\langle 001 \rangle$ 方向と平行であり、かつ圧子先端の長い方の稜の方向が前記合成ダイヤモンド結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向と平行であることを特徴とする。



(a) ヌープ圧子



(b) ヴィッカース圧子

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高压下の温度差法により合成された不純物量3ppm以下の合成ダイヤモンド単結晶から作製されたことを特徴とするダイヤモンド圧子。

【請求項2】 前記合成ダイヤモンド結晶の<100>方向が、ダイヤモンド圧子の押し込み方向と平行であることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド圧子。

【請求項3】 前記ダイヤモンド圧子がヌープ圧子であり、その圧子の押し込み方向が前記合成ダイヤモンド結晶の<001>方向と平行であり、かつ圧子先端の長い方の稜の方向が前記合成ダイヤモンド結晶の<110>方向と平行であることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド圧子。

【請求項4】 前記ダイヤモンド圧子がヴィッカーズ圧子であり、その圧子の押し込み方向が前記合成ダイヤモンド結晶の<001>方向と平行であり、圧子先端の稜の方向が合成ダイヤモンド結晶の<110>方向と平行であることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド圧子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンド圧子に関するもので、特に高硬度で、寿命が長く、品質のバラツキの小さいダイヤモンド圧子を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の硬度測定用圧子は、天然ダイヤモンド結晶の中から適当な原石を選択し、製作されていたが、天然ダイヤモンドには結晶欠陥や不純物が多いため十分なヌープ強度を有する圧子を得ることが難しく、原石による寿命のバラツキが大きいという欠点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このように、天然ダイヤモンドは結晶欠陥や不純物が多く、これらは圧縮による破壊の起点となる。そのため、従来の天然ダイヤモンド製圧子は、品質が安定せず、寿命が大きくバラつくという問題があり、特にダイヤモンド焼結体や、cBN焼結体などの超硬質材料の硬度測定時にこれが大きな問題となった。本発明者は上記の問題点を解決するため鋭意研究の結果、高压下温度差法により合成された不純物量が3ppm以下の合成ダイヤモンド結晶を用いることで天然ダイヤモンド製圧子のもつ欠点を解消することができることを発見して本発明に到達した。すなわち、本発明は高压下の温度差法により合成されるダイヤモンドからなる、高硬度で寿命が長く品質のバラツキの小さいダイヤモンド圧子を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、本発明の下記の態様により達成することができる。

(1) 高压下の温度差法により合成された不純物量3p

pm以下、好ましくは1ppm以下の合成ダイヤモンド単結晶から作製されたことを特徴とするダイヤモンド圧子。

(2) 前記合成ダイヤモンド結晶の<100>方向が、ダイヤモンド圧子の押し込み方向と平行であることを特徴とする上記(1)に記載のダイヤモンド圧子。

(3) 前記ダイヤモンド圧子がヌープ圧子であり、その圧子の押し込み方向が前記合成ダイヤモンド結晶の<001>方向と平行であり、かつ圧子先端の長い方の稜の方向が前記合成ダイヤモンド結晶の<110>方向と平行であることを特徴とする上記(1)に記載のダイヤモンド圧子。

(4) 前記ダイヤモンド圧子がヴィッカーズ圧子であり、その圧子の押し込み方向が前記合成ダイヤモンド結晶の<001>方向と平行であり、圧子先端の稜の方向が合成ダイヤモンド結晶の<110>方向と平行であることを特徴とする上記(1)に記載のダイヤモンド圧子。

## 【0005】

【発明の実施の形態】天然ダイヤモンドは、多くの窒素不純物を含み、地球内部の複雑な成長履歴を反映して、全ての天然ダイヤモンドは結晶内に多くの歪や結晶欠陥をもち、結晶によるバラツキも大きい。天然ダイヤモンドからは、不純物や結晶欠陥を含まない高い品質の結晶を安定入手することはほとんど不可能である。これに対し、ダイヤモンドが熱力学的に安定な高压高温条件で育成される合成ダイヤモンド単結晶は、天然ダイヤモンドよりはるかに結晶性に優れ、品質も安定している。しかし、通常の合成ダイヤモンドは、窒素を孤立置換型不純物として数十ppm～数百ppm含み(Ib型)、各種の特性に影響を及ぼす。この窒素不純物は、窒素ゲッターを溶媒に添加することで除去できるが、インクルージョンを含み易くなり良質な結晶が得られなくなる。しかし、本発明者らにより、窒素ゲッターを添加しても良質な結晶が得られる方法が提案された(Sumiya et al., Diamond and Related Materials, 5, 1359(1996))。このようにして、窒素不純物を3ppm以下に制御した高純度合成ダイヤモンド結晶(IIa型)は、不純物による結晶欠陥や歪がない。このため、硬度、強度などの機械的特性が向上し、品質のバラツキも小さくなると考えられる。

【0006】上記の窒素不純物を3ppm以下に制御した高純度合成ダイヤモンド結晶(IIa型)は、例えば、次のような方法により得ることができる。すなわち、炭素源として高純度黒鉛、溶媒金属としてFe-C等を用い、窒素ゲッターとしてTiを1.0～2.0重量%の割合で溶媒に添加する。得られた原料系は、種結晶と共に超高压発生装置内に配置し、圧力約5.5GPa、温度約1350℃に数時間～数十時間、炭素源と種結晶部間の温度差20～50℃として種結晶上にダイヤモンド

ドを生長させる。

【0007】このようにして得られたIIa型ダイヤモンド結晶からヌーブ圧子及びヴィッカーズ圧子は次のようにして作製する。ヌーブ圧子の場合はヌーブ圧子の押し込み方向(Z軸方向)を、ダイヤモンドの<001>方向、かつ、ヌーブ圧子の長軸方向(圧子先端の長い方の稜の方向)をダイヤモンドの<110>方向となるように研磨してヌーブ圧子の形状に仕上げる〔図3(a)参照〕。ヴィッカーズ圧子の場合はヴィッカーズ圧子の押し込み方向(Z軸方向)を、ダイヤモンドの<001>方向、かつ、ヴィッカーズ圧子の対角方向(圧子先端の稜の方向)をダイヤモンドの<110>方向となるように、ダイヤモンドを研磨し、ヴィッカーズ圧子の形状に仕上げる〔図3(b)参照〕。

【0008】本発明者等は、この高純度合成ダイヤモンドの機械的特性を詳細に調べたところ、天然ダイヤモンドや従来の合成ダイヤモンドに見られない特徴を有することを見いだした。表1に、窒素量の異なる合成ダイヤモンド結晶の(100)面の<100>方向及び<110>方向のヌーブ硬度を測定した結果を示す。(100)面<100>方向のヌーブ硬度は、図1に示すように、窒素量の減少とともに向上する。窒素量1ppm以下のものは、硬度10000kg/mm<sup>2</sup>以上と高硬度である。また、窒素が3ppm以下の合成ダイヤモンド結晶においては、(100)面<110>方向は正常なヌーブ圧痕が形成されず、非常に硬いことを示す。図2に、窒素量0.1ppmの合成IIa型ダイヤモンド結晶と、60~240ppmの窒素を含むIb型ダイヤモンド結晶、及び天然のIa型ダイヤモンド結晶(凝集型窒素不純物を約1000ppm含む)の(100)面上の各方位のヌーブ硬度の測定結果を示す。

【0009】天然Ia型ダイヤモンドや通常の合成Ib型ダイヤモンドは(100)面上では<100>方向が<110>方向より硬いが、不純物量3ppm以下のIIa型ダイヤモンドはこれとは逆の傾向を示し、特に<110>方向は、ヌーブ圧子による圧痕が形成されず、極めて硬い。これは、合成IIa型ダイヤモンド結晶は圧子押し込みによる変形の起点となる不純物、欠陥が極めて少ないためと考えられる。なお、不純物3ppmを越えるとこの傾向は見られなくなり、天然Ia型ダイヤモンド結晶や合成Ib型ダイヤモンド結晶と同様の傾向を示すようになる。以上の知見から、不純物3ppm以下の合成ダイヤモンドをダイヤモンド圧子として用い、また、圧子の結晶方位を図3のように定めた。その結果、従来のダイヤモンド圧子よりはるかに高い強度、長い寿命の圧子が得られることがわかった。

【0010】

【実施例】

(実施例1) 高压下の温度差法によるダイヤモンド結晶の合成において、原料に高純度黒鉛、溶媒にFe-CO溶媒を用い、窒素ゲッターとしてTiを1.5重量%溶媒に添加し、圧力5.5GPa、温度1350℃、合成時間20時間で、約0.2カラットの高純度IIa型ダイヤモンド単結晶を合成した。得られたダイヤモンド結晶は、無色透明で、紫外可視スペクトル、赤外線スペクトルとも、窒素などの不純物による吸収がほとんど認められず、不純物0.1ppm以下の高純度IIa型結晶であることを確認した。このダイヤモンド結晶から、ヌーブ圧子を以下のように作製した。ヌーブ圧子の押し込み方向(Z軸方向)を、ダイヤモンドの<001>方向、かつ、ヌーブ圧子の長軸方向(圧子先端の長い方の稜の方向)をダイヤモンドの<110>方向となるように、ダイヤモンドを研磨し、ヌーブ圧子の形状に仕上げた。こうして作製したヌーブ圧子で、ダイヤモンド焼結体の硬度を、荷重10kg重で測定し、その寿命を従来の天然ダイヤモンド製ヌーブ圧子の場合と比較した。高純度合成IIa型ダイヤモンド製ヌーブ圧子は従来のヌーブ圧子の10倍以上の寿命であった。また、原石による寿命のバラツキも極めて小さかった。

【0011】(実施例2) 実施例1と同様に合成した不純物0.1ppm以下のダイヤモンド結晶から、ヴィッカーズ圧子を次のように作製した。ヴィッカーズ圧子の押し込み方向(Z軸方向)を、ダイヤモンドの<001>方向、かつ、ヴィッカーズ圧子の対角方向(圧子先端の稜の方向)をダイヤモンドの<110>方向となるように、ダイヤモンドを研磨し、ヴィッカーズ圧子の形状に仕上げた。こうして作製したヴィッカーズ圧子で、ダイヤモンド焼結体の硬度を、荷重10kg重で測定し、その寿命を従来の天然ダイヤモンド製ヴィッカーズ圧子の場合と比較した。高純度合成IIa型ダイヤモンド製ヴィッカーズ圧子は従来のヴィッカーズ圧子の10倍以上の寿命であった。また、原石による寿命のバラツキも極めて小さかった。

【0012】

【比較例】窒素ゲッターを用いずに、他は実施例1と同様にしてダイヤモンドを合成した。得られたダイヤモンドは、約0.3カラットの窒素不純物を含んだIb型結晶で、黄色を呈していた。赤外吸収スペクトルより見積もった窒素量は約60ppmであった。この合成Ib型ダイヤモンド結晶より、実施例1と同様にしてヌーブ圧子を作製した。ダイヤモンド焼結体の硬度測定テストでは、寿命のバラツキは小さいものの、数回~数十回の使用で破壊した。

【0013】

【表1】

表1 合成ダイヤモンドのヌープ硬度測定結果

試料 No.	窒素濃度 (ppm)	ヌープ硬度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		(100)〈100〉	(100)〈110〉
IIa-01	0	11779	*
IIa-02	0	12898	*
IIa-03	0.04	10554	*
IIa-04	0.04	11396	*
IIa-05	0.04	11950	*
IIa-06	0.05	9867	*
IIa-07	0.36	10027	*
IIa-08	0.5	10401	*
IIa-09	1.7	8474	*
IIa-10	2.6	9428	*
Ib-01	60	8607	8475
Ib-02	88	9669	7401
Ib-03	235	9479	8075

\* 圧痕が形成されないため測定不可

## 【001.4】

【発明の効果】本発明のダイヤモンド圧子は、ヌープ圧子又はヴィッカース圧子のいずれも硬度が非常に高く、寿命も従来の圧子と比べて10倍以上に達する。原石による寿命のバラツキも極めて小さい。勿論、ヌープ圧子やヴィッカース圧子以外のダイヤモンド圧子やインデンターに適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

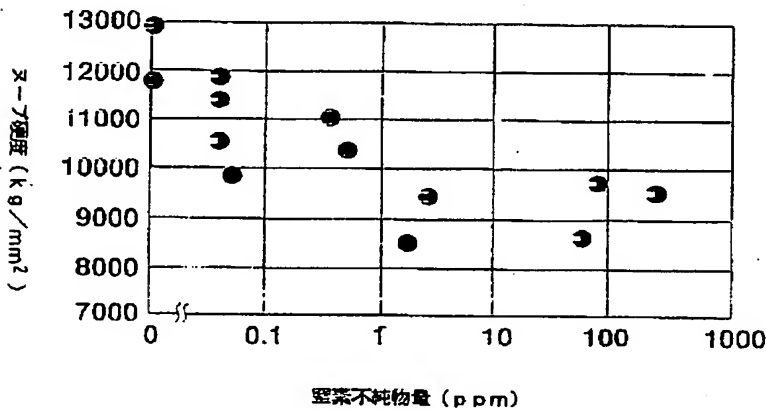
【図1】図1は本発明による合成ダイヤモンド結晶の

(100)〈100〉のヌープ硬度と窒素不純物量との関係を示すグラフである。

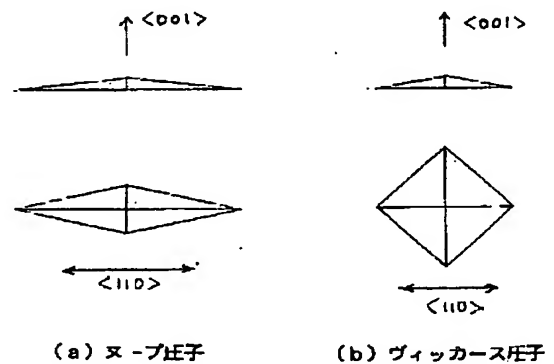
【図2】図2は本発明による合成ダイヤモンド結晶を含む各種ダイヤモンド結晶の(100)面上のヌープ硬度の異方性を示すグラフである。

【図3】図3(a)及び(b)は本発明に係るダイヤモンド圧子の先端部の形状を示す概念図である〔(a)はヌープ圧子、(b)はヴィッカース圧子で、それぞれ上の図が横断面図、下の図が正面図である〕。

【図1】



【図3】



(a) ヌープ圧子

(b) ヴィッカース圧子

【図2】

